N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 1844

ARTICLE PRINCIPAL

RECOUVRANT EN PARTIE

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Gérard ALLAIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE : STRUCTURE DE LA PHASE MÉTASTABLE DE LA BORNITE

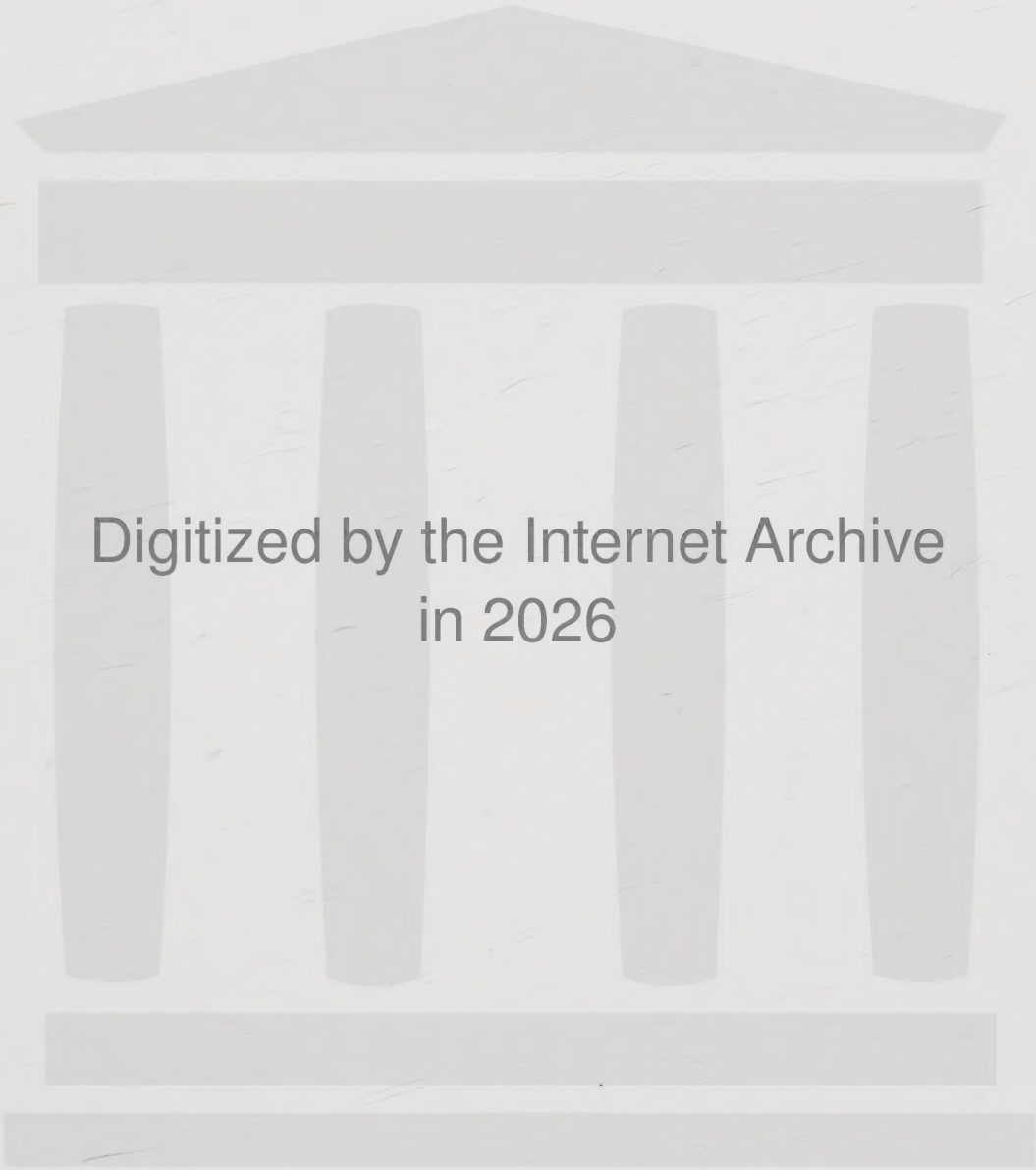
soutenue le 18 décembre 1967 devant la Commission d'examen.

MM. J. WYART..... *Président*
H. CURIEN ....
A. GUINIER.... } *Examinateurs*
J. MERING....
P. PERIO.....

PROPOSITION DE LA FACULTÉ : FORMATION DES PHASES A GRANDS PARAMÈTRES.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE
ET DE CRISTALLOGRAPHIE

T. 91, n° 6, 1968


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544305_0030

Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.
(1968), 91, 600-620.

Étude de l'ordre dans les sulfures de cuivre. Structure de la phase métastable de la bornite [1]

PAR GÉRARD ALLAIS,

Laboratoire de Minéralogie et de cristallographie, associé au C. N. R. S., Faculté des sciences, Paris.

Résumé. — Les extinctions systématiques dans les diagrammes de rayons X peuvent s'expliquer par une macle : un « monocristal » de symétrie cubique apparente est une association de quatre types d'individus rhomboédriques dont les axes ternaires sont parallèles aux diagonales du cube. Mais il n'y a aucune distorsion de la maille fondamentale cubique et les observations en microscopie électronique montrent que la taille des domaines rhomboédriques ne peut qu'être très inférieure à celle des domaines cohérents. Il faut donc calculer les facteurs de structure et déterminer la structure cristalline en symétrie cubique. Les atomes de soufre forment un arrangement C. F. C., les atomes métalliques sont dans les sites tétraédriques où ils occupent l'une ou l'autre de plusieurs positions avec des probabilités différentes. Pour diminuer le facteur R, il faut que certaines probabilités aient des valeurs négatives. L'existence d'un ordre à moyenne distance dans les écarts des atomes métalliques par rapport au centre des sites qu'ils occupent permet d'expliquer ces résultats. L'arrangement des sites inoccupés a une symétrie cubique, seuls les déplacements des atomes métalliques dans les cavités tétraédriques ont une symétrie plus faible, et c'est la raison pour laquelle la maille fondamentale n'a pas de distorsion apparente.

Abstract. — The systematic X-ray extinctions found can be explained by a twin : a « single crystal » of apparent cubic symmetry is in fact an association of four rhombohedral individuals whose three fold axes lie parallel to the body diagonals of the cube. There is no distortion of the fundamental cubic cell and electron-microscope observations show that the size of the rhombohedral domaines can only be smaller than the coherent domains. One must thus calculate the structure factors and determine the structure in cubic symmetry. The sulphur atoms formes a f. c. c. arrangement, the metal atoms occupy the various tetrahedral sites with different probabilities. In order to reduce the R factor, certain probabilities must have negative values. These results can be explained by the existence of middle-distance order in the displacements of the metal atoms from the centres of the tetrahedra which they occupy. The arrangement of the unoccupied sites has cubic symmetry, only the displacements of the metal atoms in the tetrahedral cavities require a lower symmetry. It is for this reason that the fondamental cell has no apparent distortion.

I. — INTRODUCTION.

Dans le système Cu-Fe-S, il existe un domaine de composition caractérisé par l'existence de plusieurs composés qui présentent à basse température des surstructures assez complexes : limité par les compositions Cu_2S, $Cu_{1,8}S$ et Cu_5FeS_4 (Yund et Kullerud, 1966) c'est le domaine de stabilité à haute température d'une phase non stœchiométrique. Elle a une maille cubique à faces centrées de paramètre *a* voisin de 5,50 Å et sa structure est du type antifluorite (Morimoto, 1964) : les atomes de soufre

(1) Ce travail constitue la première partie d'une thèse de Doctorat ès sciences, soutenue le 17 décembre 1967 devant la Faculté des sciences de Paris. La deuxième partie, relative à la détermination des structures ordonnées à moyenne distance paraîtra dans *Acta Cristallographica*.

UNIV. LEIDEN BIBL.

forment un arrangement C. F. C. et les atomes métalliques sont répartis dans les cavités tétraédriques (fig. 1) ; ils ne sont pas situés au centre

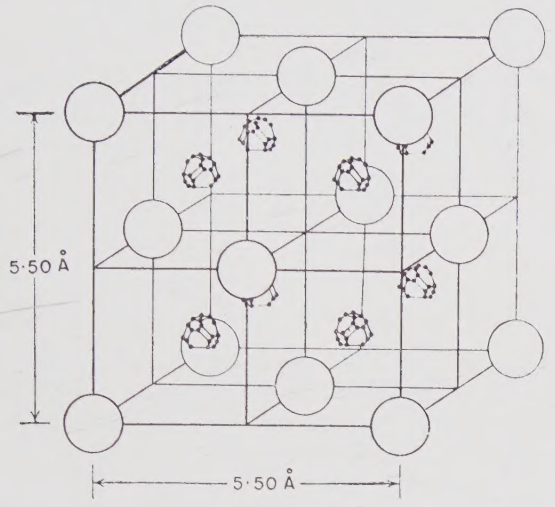


FIG. 1. — Structure de la phase haute température de la bornite (Morimoto, 1964).

de ces cavités mais ils occupent l'une ou l'autre de vingt-quatre positions voisines et homologues par la symétrie F m 3 m. Pour la composition Cu_5FeS_4 l'une de ces positions a pour coordonnées :

$$x = 0{,}31 \; ; \quad y = 0{,}29 \; ; \quad z = 0{,}27.$$

Les atomes métalliques sont répartis statistiquement dans toutes ces positions : cette phase est complètement désordonnée.

A basse température, on connaît quatre phases dont la composition semble varier dans des limites assez étroites : la chalcocite (Cu_2S), la djurléite ($Cu_{1,96}S$), la digénite ($Cu_{1,8}S$) et la bornite (Cu_5FeS_4) ; nous nous proposons d'étudier ces deux dernières, mais nous allons rappeler quelques propriétés des deux autres.

La chalcocite est hexagonale entre 110° C et 470° C (Buerger et Buerger, 1944) :

$$a = 3{,}961 \text{ Å} \; ; \quad c = 6{,}722 \text{ Å} \; ; \quad Z = 2.$$

On peut utiliser une maille double orthorhombique pour faire apparaître les relations entre cette maille et celle de la phase basse température et les paramètres sont alors :

$$a_H = 3{,}961 \text{ Å} \; ; \quad b_H = 6{,}86 \text{ Å} \; ; \quad c_H = 6{,}722 \text{ Å}.$$

A la température ordinaire, la chalcocite est orthorhombique et a pour paramètres :

$$a = 11{,}90 \text{ Å} \; ; \quad b = 27{,}28 \text{ Å} \; ; \quad c = 13{,}41 \text{ Å} \; ; \quad Z = 96.$$

Les relations :

$$a = 3\, a_H \; ; \quad b = 4\, b_H \; ; \quad c = 2\, c_H$$

semblent indiquer que la structure de cette phase est une surstructure de la phase hexagonale ; celle-ci a été étudiée par Sadanaga, Ohmasa et Morimoto (1965) : elle comprend un empilement hexagonal compact d'atomes de soufre et les atomes de cuivre se répartissent dans de très nombreux sites trigonaux ou tétraédriques ; on note que dans certains sites tétraédriques, les atomes métalliques ne sont pas situés sur l'axe ternaire et qu'ils occupent l'une ou l'autre de trois positions formant un petit triangle centré sur cet axe.

La djurléite (Djurle, 1958 ; Morimoto, 1962) est orthorhombique à basse température ; en diffraction de rayons X, elle présente les mêmes réflexions fondamentales que la bornite (ce sont les réflexions de la phase cubique de haute température) ; les réflexions supplémentaires sont très nombreuses et leur arrangement rend difficile la détermination de la maille. Cette phase serait stable jusqu'à 100° C (Roseboom, 1960) et entre 100 et 150° C, il apparaît une phase quadratique dont la structure a été déterminée par Janosi (1964) ; les paramètres valent :

$$a = 3{,}996 \text{ Å} \; ; \quad c = 11{,}28 \text{ Å} \; ;$$

de symétrie $P\,4_32_12$, la structure correspond à la composition Cu_2S ($Z = 4$) : les lacunes doivent être désordonnées. Les atomes de soufre forment un empilement cubique compact et les atomes métalliques sont situés dans des cavités trigonales.

Les relations entre ces deux sulfures ne sont pas très bien connues : malgré la faible différence de composition qu'ils présentent, si on les rencontre dans les mêmes gisements, Morimoto (1962) a constaté qu'on ne les trouve pas associés. Du point de vue cristallographique, ils présentent les caractères communs suivants :

— la phase basse température semble une forme ordonnée de la phase qui apparaît aux températures immédiatement supérieures ;

— l'arrangement des atomes de soufre est très simple et la maille a pourtant de grandes

dimensions même si le rapport atomique Cu/S est simple ;

— les atomes métalliques sont situés dans les interstices du réseau des atomes de soufre, mais ils ont fréquemment tendance à s'éloigner du centre de la cavité qu'ils occupent.

Nous retrouverons des propriétés analogues dans l'étude de la bornite et de la digénite.

II. — Détermination de la maille de certaines phases de la bornite et de la digénite.

II.1. Les phases de la bornite.

Les variations de composition de la bornite sont faibles à basse température ; le refroidissement d'un composé dont la formule s'écarte notablement de la valeur théorique Cu_5FeS_4 s'accompagne, s'il est suffisamment lent, d'exsolution de divers sulfures et la composition tend à revenir vers la valeur idéale.

La phase basse température présente une structure différente de celle de la phase haute température. Lundqvist et Westgren (1936) ont proposé une structure cubique (a = 10,93 Å) dans le groupe $Fd3m$: les atomes de soufre formeraient un empilement cubique compact de paramètre $a/2$ et les atomes métalliques seraient situés dans les interstices, mais l'accord avec les résultats de diffraction de rayons X n'était pas très bon. Tunell et Adams (1949) proposèrent une maille cubique de paramètre a = 32,8 Å, mais ils ne pouvaient rendre compte d'un grand nombre de réflexions faibles. Frueh (1950) montra à l'aide de mesures électriques et thermiques qu'il y avait deux phases de basse température et que la transition avait lieu au voisinage de 170° C. Le polymorphisme de la bornite fut étudié complètement par Morimoto et Kullerud (1961) : ils établirent que la phase haute température est stable au-dessus de 228° C et qu'elle ne peut être conservée par trempe à la température ordinaire ; à cette température, elle se transforme en une phase cubique (a = 10,94 Å) qui est métastable à la température ordinaire : la phase stable est alors quadratique (a = 10,94 Å, $c = 2a$). Le domaine de stabilité de la phase métastable est mal défini : des mesures magnétiques (Allais, 1965) ont montré que la transition entre ces deux dernières phases est assez lente et peut se faire à des températures qui dépendent de la vitesse de variation de la température de l'enceinte : la transition aurait lieu vers 190° C.

II.2. Maille de la phase métastable : hypothèse de la macle.

On peut utiliser un réseau cubique à faces centrées de paramètre a = 10,94 Å : dans ces conditions les diagrammes de diffraction ne présentent que les réflexions dont les indices sont de la forme :

$$\begin{aligned} h &= 4n + L \\ k &= 4n' + \varepsilon_1 L \quad (\varepsilon_1 = \pm 1) \\ l &= 4n'' + \varepsilon_2 L \quad (\varepsilon_2 = \pm 1) \end{aligned} \qquad [1]$$

n, n', n'' et L étant des nombres entiers. Morimoto (1964), reprenant l'hypothèse faite par Donnay, Donnay et Kullerud (1958) pour interpréter les diagrammes de diffraction de la digénite, admit que la symétrie vraie était plus faible et que la symétrie cubique apparente était due à des macles. Il utilisait une maille rhomboédrique dont l'axe ternaire était un axe ternaire du réseau cubique et dont les vecteurs de base avaient pour coordonnées dans le réseau C. F. C. :

1/2, 1/4, 1/4 ; 1/4, 1/2, 1/4 ; 1/4, 1/4, 1/2.

La symétrie vrai était $3m$ et au cours du refroidissement, les quatre axes ternaires de la phase haute température ayant la même probabilité de devenir l'axe ternaire de la phase métastable, un monocristal était une association de quatre types d'individus se déduisant les uns des autres par des rotations binaires autour des axes $<0\,0\,1>$ du cube et occupant des volumes analogues : la symétrie apparente de l'association était $m3m$.

Dans cette hypothèse, la maille cubique de paramètre a est une maille multiple d'ordre 16 de la maille réelle commune aux quatre individus de la macle. En diffraction de rayons X, les réflexions d'indices pairs sont issues de l'ensemble du cristal, les réflexions d'indices impairs se divisent en quatre groupes correspondant aux quatre systèmes possibles de valeurs de ε_1 et ε_2 dans les formules (1) : les réflexions appartenant à un même groupe sont issues d'un individu bien déterminé de la macle : ce fait introduit un facteur d'échelle relatif dans le calcul des facteurs de structure à partir des intensités de diffraction de rayons X.

Morimoto (1964) a déterminé la structure

cristalline de la phase métastable en utilisant la maille rhomboédrique ; cette structure peut être décrite en considérant la succession des plans perpendiculaires à l'axe ternaire (fig. 2) :

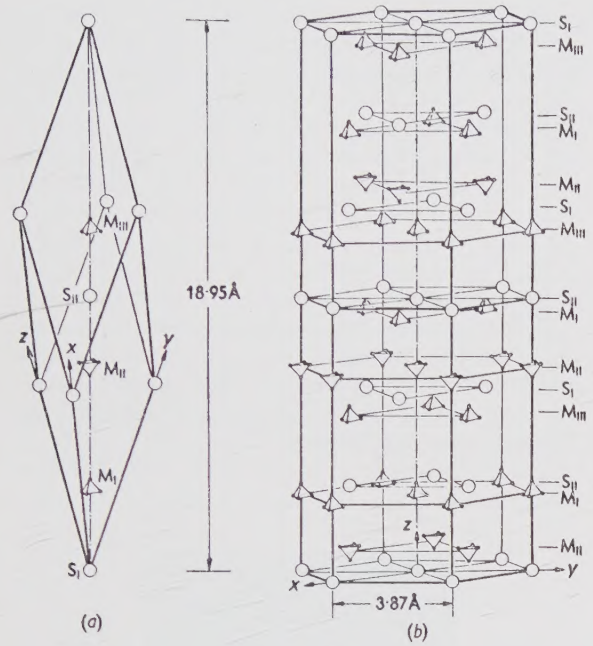


FIG. 2. — Structure de la phase métastable de la bornite dans l'hypothèse de la symétrie ternaire (Morimoto, 1964).

les atomes de soufre forment un empilement du type cubique compact ; entre deux plans successifs d'atomes de soufre sont intercalés deux plans de sites métalliques ; tous les sites situés dans un même plan sont occupés de la même façon ; dans un site, les atomes métalliques occupent l'une ou l'autre de quatre positions situées aux sommets d'un tétraèdre dont la symétrie est $3m$; il y a un plan sur quatre dont les sites sont inoccupés ; on ne peut distinguer les atomes de cuivre des atomes de fer, mais, compte tenu des distances interatomiques, les atomes de fer doivent occuper préférentiellement les sites proches des lacunes.

II.3. Les phases de la digénite.

La digénite présente une phase stable au-dessus de 72° C (Morimoto et Kullerud, 1963) dont la structure est la même que celle de la phase correspondante de la bornite. La phase basse température a une sous-maille C. F. C. de paramètre $a = 5{,}5$ Å, qui est celle du réseau constitué par les atomes de soufre, et les atomes de cuivre sont situés dans les cavités tétraédriques. Le problème posé par la détermination de la maille est analogue à celui rencontré dans le cas de la bornite : on peut indexer les diagrammes de diffraction en utilisant une maille C. F. C. de paramètre ma ($m = 5$ ou 6), mais les réflexions visibles ont des indices de la forme :

$$h = 2\,mn + L$$
$$k = 2\,mn' + \varepsilon_1 L \quad (\varepsilon_1 = \pm 1)$$
$$l = 2\,mn'' + \varepsilon_2 L \quad (\varepsilon_2 = \pm 1)$$

L'hypothèse de la macle de Donnay, Donnay et Kullerud (1958) permet d'expliquer les extinctions : la maille a une symétrie ternaire autour d'un axe $<1\,1\,1>$ de la maille cubique et la symétrie apparente tient au fait que l'axe ternaire réel a une égale probabilité d'être l'un ou l'autre des quatre axes ternaires du cube. Comme précédemment, tous les sites situés dans un plan perpendiculaire à l'axe ternaire sont occupés de la même façon ; la périodicité de ces plans est de m plans d'atomes de soufre.

Morimoto et Kullerud (1966) ont étudié les composés de formule $\alpha Cu_5FeS_4 + \beta Cu_9S_5$ ($\alpha + \beta = 1$) ; par trempe, ils ont obtenu des phases métastables qui présentent les mêmes extinctions, le paramètre m variant en fonction de la composition et de la température à partir de laquelle a été effectuée la trempe mais qui ne sont pas stables à basse température : la phase correspondante de la bornite est métastable ; pour les compositions intermédiaires, un refroidissement lent provoque une séparation en bornite et en digénite ; enfin, après quelques jours, des réflexions supplémentaires apparaissent dans la digénite.

II.4. Étude expérimentale de la maille de la bornite et de la digénite.

L'hypothèse de la macle permet de rendre compte des diagrammes de diffraction des phases considérées ; nous avons pensé que si un monocristal est une association de quatre types d'individus, il doit être possible de les séparer : nous avons tenté de le faire par deux expériences :

— mise en évidence d'un dédoublement de raie ;

— observation d'une famille de plans réticulaires propre à un seul individu de la macle.

II.4-1. *Recherche d'un dédoublement de raie.*

Dans le cadre de l'hypothèse de la macle, le réseau cubique à faces centrées est un réseau multiple commun à tous les individus de la macle : ce n'est vrai que si le réseau des atomes de soufre conserve une maille parfaitement cubique ; or, ceci est peu probable : il existe en effet un certain nombre de sulfures de cuivre et de fer dont la trame sulfurée est pratiquement hexagonale ou cubique compacte mais dont la symétrie est plus faible ; cet abaissement de symétrie se traduit toujours par une distorsion de la trame sulfurée : il en est ainsi dans le cas de la chalcopyrite, de la djurléite quadratique et de la cubanite.

La chalcopyrite comprend, en première approximation, une trame sulfurée C. F. C. et les atomes métalliques sont situés dans les cavités tétraédriques ; les sites occupés et les atomes de soufre forment un arrangement C. F. C. : l'abaissement de symétrie est dû à l'ordre existant dans la répartition des atomes métalliques de natures différentes (Pauling et Brockway, 1932) et on constate un écart à la symétrie cubique dans le réseau des atomes de soufre ; cet écart est maximum dans la direction de l'axe quaternaire ne peut être mesuré par le rapport :

$$(2\,a/c) - 1 = 0{,}015.$$

Cet écart est lié à l'ordre des atomes métalliques puisqu'il devient nul lorsque cet ordre disparaît à 547° C (Hiller et Probsthain, 1956 ; Yund et Kullerud, 1966).

Dans la forme quadratique de la djurléite (Janosi, 1964), l'arrangement des atomes de soufre est presque C. F. C. ; les atomes de cuivre sont situés dans des cavités trigonales et les sites occupés forment un arrangement dont la symétrie est quadratique : l'arrangement des atomes de soufre présente une distorsion quadratique qui, mesurée comme précédemment, est égale à 0,0015 et est parfaitement visible par diffraction de rayons X.

Dans la cubanite, les atomes de soufre forment un arrangement hexagonal (Azaroff et Buerger, 1955) et les atomes métalliques sont situés dans les cavités tétraédriques ; la symétrie de l'arrangement des sites occupés est orthorhombique et l'on constate une distorsion orthorhombique du réseau des soufres, distorsion que l'on peut mesurer par le paramètre :

$$a\sqrt{3}/c - 1 = 0{,}009.$$

Ainsi, dans les trois sulfures que nous venons d'examiner, un abaissement de la symétrie des sites occupés se traduit toujours par une distorsion du réseau des atomes de soufre. Si on considère la structure de la bornite telle qu'elle apparaît dans le cadre de l'hypothèse de la macle, on remarque que l'arrangement des sites occupés est franchement rhomboédrique et il devrait induire une distorsion rhomboédrique du réseau des atomes de soufre ; cette distorsion devrait être maximum dans la direction de l'axe ternaire : dans un individu dont l'axe ternaire est l'axe $<1\,1\,1>$ (en notation cubique), les réflexions 1 1 1 et $\bar{1}$ 1 1 doivent avoir des angles de Bragg différents, et la réflexion 1 1 1 d'un « monocristal » devrait se dédoubler, l'une des composantes étant issue de l'individu précédent, l'autre provenant des trois autres. L'angle de Bragg de la réflexion 8 8 8 étant voisin de 77°, un tel dédoublement serait facilement observable et par comparaison avec le dédoublement $K\alpha_1$-$K\alpha_2$, la distorsion correspondante facile à évaluer : l'expérience (fig. 3) n'a pas

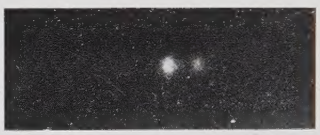


FIG. 3. — Réflexion 8 8 8 de la bornite : on reconnaît les deux composantes dues aux radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre.

permis de faire apparaître une telle distorsion qui, si elle existe, est inférieure à 0,0005. Compte tenu de la structure qu'elle implique, l'hypothèse de la macle semble peu compatible avec une si faible distorsion.

Nous avons fait les mêmes observations sur la digénite : dans ce cas, le résultat est normal, car la distorsion attendue est plus faible que dans la bornite.

II.4-2. *Observation de plans réticulaires au microscope électronique.*

La méthode la plus directe pour séparer les individus de la macle consiste à observer une famille de plans réticulaires propres à un seul individu. Les plans les plus favorables à une telle observation sont ceux dont l'équidistance est la plus grande : ce sont les plans d'indices 1 1 1. Nous avons fait l'expérience avec la digé-

nite ($d = 19$ Å) car les plans 1 1 1 de la bornite ont une équidistance trop faible ($d = 6{,}3$ Å) pour pouvoir être séparés par l'appareil dont nous disposions.

L'échantillon utilisé était une lame mince de digénite et les plans étaient observables quand ils étaient parallèles au faisceau incident (perpendiculaires à la lame). Nous observions donc des domaines de la lame où le réseau des atomes de soufre avait au moins un axe ternaire parallèle au plan de la lame. Il y avait alors deux possibilités :

— dans le domaine Δ observé, il n'y avait qu'un axe ternaire du réseau C. F. C. dans le plan de la lame : il n'y avait qu'une famille de plans de type 1 1 1 en position et si l'on avait eu quatre types d'individus, les plans n'auraient dû apparaître que dans les domaines δ où l'axe ternaire était dans le plan de la lame. En fait, dans tous les domaines Δ observés, la famille de plans était visible dans l'ensemble du domaine Δ ;

— le domaine Δ était tel qu'il avait deux axes ternaires dans le plan de la lame ; il y avait alors deux familles de plans en position et l'on pouvait prévoir que le domaine Δ se diviserait en trois types de domaines : des domaines δ_1 et des domaines δ_2 où une des deux familles de plans serait apparue (elles sont facilement distinguables car elles font entre elles un angle de 70° 32′) et des domaines δ_3 où rien n'aurait dû apparaître ; les domaines δ_1 (resp. δ_2) auraient été les domaines où l'axe ternaire vrai était parallèle à l'axe $<1\,1\,1>$ (resp. $<\bar{1}\,1\,1>$) et les domaines d_3 ceux où l'axe ternaire vrai était parallèle à l'axe $<1\,\bar{1}\,1>$ ou à l'axe $<1\,1\,\bar{1}>$. En fait les deux familles de plans étaient observables, mais elles recouvraient l'ensemble du domaine Δ ; en particulier il n'y avait pas de domaine de type δ_3 et les domaines δ_1 et δ_2 se recouvraient sur des portions notables du domaine Δ.

Ces observations montrent que si un « monocristal » est une association de quatre types d'individus, chacun d'eux a des dimensions petites par rapport à celles d'un domaine cohérent. Nous pensons donc que l'hypothèse de la macle dans laquelle chaque individu est considéré indépendamment des autres ne peut être retenue : ou bien la symétrie est vraiment cubique, ou bien la symétrie est localement plus faible dans des domaines petits par rapport aux domaines cohérents et il faut tenir compte de la coexistence de ces divers domaines dans la détermination de la structure.

III. — Détermination de la structure cristalline de la bornite par diffraction de rayons X.

III.1. Méthodes expérimentales.

Les mesures d'intensités intégrées ont été effectuées sur un diffractomètre à monocristaux utilisant la radiation du molybdène filtrée. Chaque mesure était la différence entre le nombre de photons comptés lors d'un balayage de la réflexion et le nombre de photons comptés lors d'un balayage du fond continu au voisinage de la réflexion ; chaque comptage durait 2 mn. Les erreurs dues aux variations d'intensité ou à la dérive du faisceau incident ont été corrigées en mesurant une réflexion témoin toutes les 25 réflexions : cette correction n'a jamais excédé 10 %. L'échantillon était un éclat allongé qui mesurait 0,1 mm dans sa plus grande dimension et nous n'avons pas fait de correction d'absorption. Les pondérations w_h introduites dans le facteur R :

$$R^2 = \frac{\sum w_h \, ||F_o(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})||^2}{\sum w_h \, |F_o(\mathbf{h})|^2}$$

étaient les variances de chaque facteur de structure et étaient calculées en comparant les résultats obtenus sur des réflexions homologues par symétrie ; pratiquement, ces pondérations avaient pour effet d'égaliser les contributions des diverses réflexions quand on disposait d'un nombre important de mesures et de diminuer fortement la contribution des réflexions non observées (pour lesquelles nous avions choisi la plus petite des valeurs w calculées pour les réflexions précédentes). Ces dernières réflexions n'ont jamais été exclues du calcul de R. La minimisation de R a été effectuée par la méthode du simplex (Bibian, 1965). La convergence était excellente et cette méthode se prêtait très bien à l'introduction de contraintes sur les variables utilisées.

III.2. Calcul des facteurs de structure à partir des intensités observées.

Si la symétrie locale est cubique, le calcul des facteurs de structure à partir des intensités intégrées se fait suivant les méthodes classiques. Si par contre la symétrie locale est plus faible, il se peut que certaines réflexions

ne soient pas issues de l'ensemble du cristal ; ainsi, dans l'hypothèse de la macle, les réflexions d'indices pairs sont issues de l'ensemble du cristal et les autres ne sont issues que d'un seul type de domaine : dans le calcul du facteur de structure, il faut tenir compte du fait que le volume de cristal intéressant le second type de réflexion est le quart de celui intéressant le premier type. Si les domaines rhomboédriques sont très petits par rapport aux domaines cohérents, il faut remarquer que les amplitudes diffusées par des domaines différents s'ajoutent et que l'on observe ce qui correspond à l'amplitude moyenne diffusée par l'ensemble du cristal : il faut alors faire le calcul comme si le cristal étant cubique, le facteur de structure obtenu étant la composante de Fourier de la moyenne pondérée des fonctions représentant chaque structure partielle, les coefficients de pondération étant les rapports du volume occupé par chaque structure partielle au volume total du cristal étudié. D'autre part, la situation peut être rendue plus complexe si on tient compte du fait que l'on peut avoir dans un même domaine cohérent Δ plusieurs sous-domaines δ où les structures sont identiques mais ne se déduisent pas les unes des autres par une translation du réseau : lorsque le cristal est en position de réflexion, les radiations émises par des sous-domaines différents peuvent être en opposition de phase.

A priori, nous n'avions donc aucune raison de calculer de façon différente les divers facteurs de structure et nous n'avons introduit aucun facteur d'échelle relatif, nous réservant, en fonction des résultats obtenus, la possibilité de reconsidérer ces calculs ; nous avons fait les calculs d'affinement en utilisant des modèles à symétrie cubique.

III.3. **Modèle utilisé pour les calculs d'affinement.**

Le modèle utilisé est un modèle d'ordre à grande distance seulement : les atomes de soufre forment un arrangement cubique à faces centrées de paramètre $a/2$ et les atomes métalliques occupent des positions bien déterminées par rapport au réseau de soufre, chaque position étant occupée avec une probabilité qui ne dépend que de sa situation dans la maille et qui est indépendante de l'occupation réelle des sites voisins ; on néglige ainsi toutes les corrélations à courte distance dont on admet qu'elles sont sans influence sur les intensités des réflexions sélectives et dont l'étude relève d'expériences différentes. Dans ce modèle, les facteurs de structure sont calculés comme dans les cristaux ordonnés, chaque terme relatif à une position déterminée étant pondéré par la probabilité d'occupation de la position considérée.

Morimoto, Marumo et Sadanaga (1962) avaient déjà constaté qu'un tel modèle pouvait difficilement rendre compte des intensités observées : les réflexions d'indices impairs sont relativement intenses et il est impossible d'en rendre compte sans supposer que certains sites sont occupés par plus d'un atome métallique. Nous avons rencontré la même difficulté et nous avons constaté que l'anomalie la plus marquante était la tendance de certaines probabilités à devenir négatives : ceci nous est apparu comme étant un signe de l'insuffisance du modèle utilisé mais nous l'avons conservé dans un premier temps car il se prête très bien aux calculs d'affinement qui permettent d'obtenir une interprétation dans l'espace direct des quantités mesurées dans l'espace réciproque. La valeur finale du facteur R (0,105) justifiait cette méthode de calcul.

Les facteurs de structure d'indices pairs sont les coefficients de Fourier d'une fonction dont la périodicité est celle de la trame sulfurée (C. F. C. de paramètre $a/2$) : c'est la fonction égale à la moyenne des fonctions qui représentent les structures obtenues par des translations du réseau des atomes de soufre et cette fonction représente une structure désordonnée que nous avons appelée structure fondamentale et que nous avons étudiée séparément : nous avons ainsi pu déterminer les coordonnées des positions atomiques et les facteurs de température relatifs à chacune de ces positions. Les facteurs de structure d'indices impairs sont les coefficients de Fourier d'une fonction que nous désignons sous le nom de surstructure et qui est une fonction de modulation de la précédente : tous les autres paramètres ayant déjà été déterminés, elle ne fait que préciser l'occupation réelle de chaque position atomique.

III.4. **Structure fondamentale.**

La structure fondamentale est cubique à faces centrées de paramètre $a/2$: les points situés dans la maille origine de la structure fondamentale ont des coordonnées comprises entre 0 et 1/2 (nous prenons a pour unité de longueur).

Les atomes de soufre sont situés aux nœuds du réseau et sont parfaitement ordonnés ; leur facteur de température isotrope est égal à 1,35.

Il y a six atomes métalliques par maille et nous n'avons pas pu les distinguer : nous avons admis qu'il n'y a pas d'ordre dans la répartition des atomes de fer et de cuivre et nous avons utilisé un facteur de diffusion atomique moyen :

$$f_M = (f_{Fe^{3+}} + 5 f_{Cu^+})/6.$$

Les atomes métalliques sont situés dans les cavités tétraédriques : elles sont au nombre de huit et la symétrie C. F. C. les divise en deux groupes de quatre qui sont homologues des cavités centrées respectivement en 1/8, 1/8, 1/8 et 3/8, 3/8, 3/8. Les probabilités d'occupation de ces cavités sont respectivement :

$$P_I = 0,78 \quad P_{II} = 0,72.$$

On peut admettre que les lacunes se répartissent également entre les deux types de sites. Lorsqu'un atome est situé dans le site I (1/8, 1/8, 1/8), il n'est pas situé au centre mais occupe l'une ou l'autre des huit positions situées aux sommets de deux tétraèdres réguliers, centrés au point de coordonnées 1/8, 1/8, 1/8 et ayant chacun un sommet sur l'axe $<1\,1\,1>$ aux points d'abscisses respectives :

$$1/8 + 0,010 \quad \text{et} \quad 1/8 + 0,035.$$

Les probabilités d'occupation de chacune de ces positions sont :

$$p^I_\alpha = 0,135 \quad p^I_\beta = 0,060$$

Les positions α et β sont représentées figure 4 :

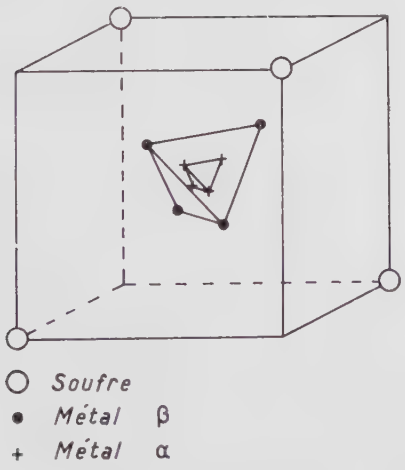


Fig. 4. — Positions possibles d'un atome métallique dans une cavité tétraédrique.

Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 1968.

la symétrie impose aux quatre sommets d'un même tétraèdre d'être occupés de la même manière. Le schéma d'occupation du site II (3/8, 3/8, 3/8) est analogue ; les positions correspondantes se déduisent de celles du site I par une symétrie par rapport au centre de la maille fondamentale, mais les probabilités moyennes d'occupation sont différentes :

$$p^{II}_\alpha = 0,145 \quad p^{II}_\beta = 0,035$$

Dans un tétraèdre formé par quatre atomes de soufre, l'atome métallique a tendance à s'éloigner d'un sommet pour se rapprocher des trois autres ; ce mode de liaison est courant dans les sulfures de composition voisine et nous montrons à titre de comparaison les longueurs et les angles des liaisons S—M pour des sulfures où un atome métallique est entouré par quatre atomes de soufre : dans le tableau I on trouvera successivement :

— la formule du sulfure,
— la nature de l'atome métallique quand il y en a plusieurs,
— la longueur d_1 des trois liaisons les plus courtes,
— la longueur d_2 de la liaison la plus longue,
— l'angle entre deux liaisons de longueur d_1,
— l'angle entre une liaison de longueur d_1 et la liaison de longueur d_2.

Morimoto (1964) trouvait des distances S-M comprises entre 2,20 et 2,94 Å. En moyenne, les distances Fe-S sont plus courtes que les distances Cu-S et on pourrait en déduire que les atomes de fer se placent préférentiellement dans les positions β, mais la fréquence des liaisons analogues dans des sulfures de cuivre et le fait qu'il y a un atome métallique sur quatre en position β permettent de penser que les atomes de cuivre peuvent aussi être en position β.

Les facteurs de température isotropes sont différents pour les deux types de positions atomiques :

$$B_\alpha = 1,34 \quad B_\beta = 2,60.$$

Le premier a un ordre de grandeur classique, mais le second semble un peu grand ; on peut remarquer que les sulfures de cuivre ont parfois des facteurs de température importants (cf. Cu_2S, Sadanaga, Ohmasa et Morimoto, 1965) et surtout que ce facteur peut recouvrir deux phénomènes différents :

— ou bien l'atome est plus faiblement lié et est soumis à une plus grande agitation ther-

Tableau I.

Angles et distances dans divers sulfures de cuivre et de fer.

1	2	3	4	5	6	
Cu_5FeS_4	Cu	2,31	2,56	114°	105°	Ce travail
CuS	Cu_{II}	2,25	2,35	114°	103°	Berry (1954)
Cu_2S	Cu_{II}	2,35	2,50	114°	105°	Sadanaga (1965)
Cu_5FeS_4	M	2,24	3,04	120°	93°	Ce travail
CuS	Cu_I	2,19		120°	90°	Berry (1954)
Cu_2S	Cu_I	2,29		120°	90°	Sadanaga (1965)
$Cu_{1,96}S$	Cu	2,30	3,23	120°	91°	Janosi (1964)

1. Formule du sulfure.
2. Nature de l'atome métallique quand il y en a plusieurs.
3. Longueur d_1 des trois liaisons les plus courtes.
4. Longueur d_2 de la liaison la plus longue.
5. Angle entre deux liaisons de longueur d_1.
6. Angle entre une liaison de longueur d_1 et de la longueur d_2.

mique, ce qui est à rapprocher du fait que les atomes en position β peuvent se déplacer notablement sans que leur distance par rapport à leurs premiers voisins change beaucoup ;

— ou bien cet atome est moins bien résolu ; ainsi il est probable que les atomes de fer et les atomes de cuivre n'occupent pas exactement la même position lorsqu'ils sont en position β : compte tenu du faible nombre d'atomes en position β, il n'est pas raisonnable d'essayer de séparer les deux types d'atomes ou de préciser plus ces positions (en les écartant éventuellement de l'axe ternaire, ce qui revient à multiplier le nombre de positions possibles) car les effets sur le facteur R sont si faibles qu'on ne peut savoir si l'amélioration de R est fortuite ou si elle correspond effectivement à une amélioration du modèle. Cette dispersion des positions β dont on ne tient pas compte dans l'élaboration du modèle se traduit par une augmentation du facteur de température calculé.

III.5. **Surstructure. Méthode de calcul.**

Les réflexions d'indices impairs permettent de calculer les modulations de probabilité de présence dans chacune des positions déterminées dans l'analyse de la structure fondamentale. Les facteurs de structure correspondants sont les coefficients de Fourier d'une fonction C. F. C., de paramètre a, dont les propriétés de symétrie permettent d'en simplifier l'étude :

— toute translation dont les trois composantes sont de la forme :

$$n, n', n'' + 1/2 \quad \text{ou} \quad n + 1/2, n' + 1/2, n'' + 1/2$$

la change en son opposée ;

— on peut diviser les coefficients de Fourier en quatre groupes suivant les valeurs de ε_1 et ε_2 dans les formules [1] ; à chaque groupe correspond une composante réelle $g_i(\mathbf{v}')$ de la fonction cherchée dont la maille est celle d'un individu de l'hypothèse de la macle et dont la symétrie est $3\,m$ puisque les positions atomiques sont situées soit sur un axe ternaire soit dans l'un ou l'autre de trois plans passant par cet axe. La détermination de la surstructure se réduit donc à celle d'une de ces composantes $g_1(\mathbf{r})$. Or les coordonnées et les facteurs de températures des atomes étant connus, $g_1(\mathbf{r})$ est définie par les modulations de probabilité de présence dans les positions situées dans une maille rhomboédrique : compte tenu des symétries, $g_1(\mathbf{r})$ est fonction de huit paramètres dont la signification est indiquée sur la figure 5 et l'affinement s'est réduit à une minimisation de R considéré comme une fonction de ces huit paramètres.

$g_1(\mathbf{r})$ étant connue, il fallait trouver les trois autres composantes : pour que la surstructure ait une symétrie cubique, il fallait que ces trois fonctions se déduisent de $g_1(\mathbf{r})$ par des symétries binaires autour des axes quaternaires du cube ; enfin chaque composante étant

déterminée, il fallait assembler les quatre pour obtenir la fonction résultante $g(\mathbf{r})$ ou, ce qui est équivalent, déterminer la position des axes

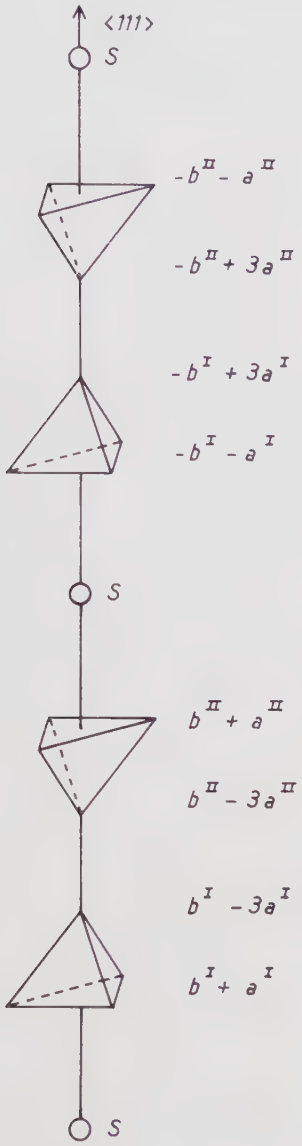


Fig. 5. — Expression, en fonction des paramètres utilisés dans le calcul d'affinement, des modulations de probabilité de présence dans les diverses positions possibles.

de symétrie qui échangent les composantes $g_i(\mathbf{r})$: il s'est avéré qu'il y avait deux solutions ayant le même groupe de symétrie $F\bar{4}3m$ mais qui diffèrent par la position des axes de symétrie par rapport à la trame sulfurée ; dans les deux cas les axes de symétrie sont des axes de la structure fondamentale et les deux solutions correspondantes sont homométriques. Les figures 6 et 7 indiquent la position des axes

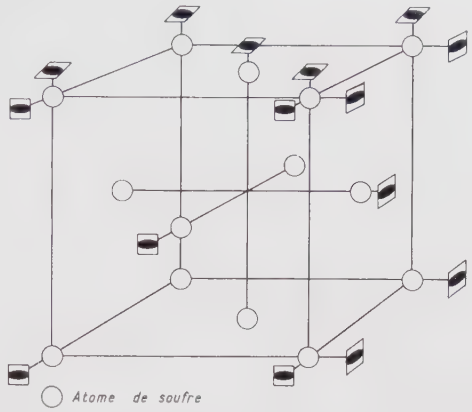


Fig. 6. — Arrangement des axes quaternaires par rapport à la trame sulfurée dans la solution que nous avons retenue.

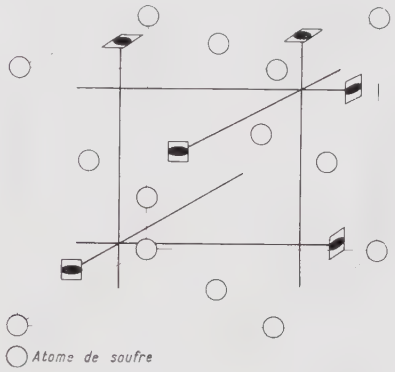


Fig. 7. — Autre possibilité d'arrangement des axes quaternaires.

de symétrie par rapport à la trame sulfurée dans les deux solutions. La solution choisie (fig. 6) est celle qui nous a paru la plus probable car elle comportait les anomalies les moins graves.

III.6. **Surstructure : résultats du calcul.**

Dans la figure 8 les tétraèdres symbolisent les positions α ou β. Chaque position est représentée par un signe qui permet d'établir la correspondance avec les résultats indiqués dans le tableau II, dont la colonne 2 contient les seize modulations de probabilité qui caractérisent la surstructure.

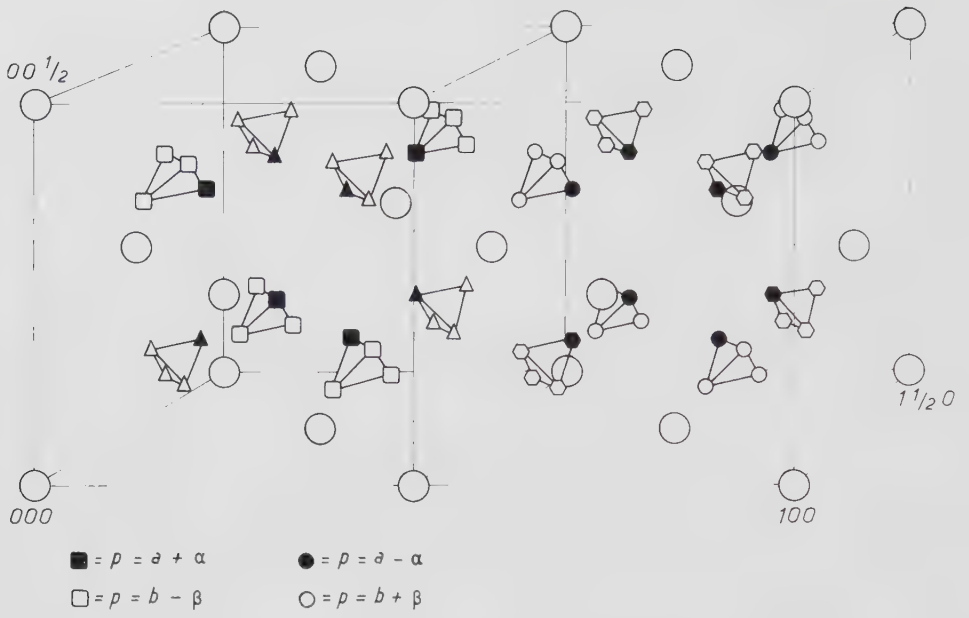


FIG. 8. — Arrangement des positions dans une maille élémentaire : les symboles permettent de faire la correspondance avec les résultats du tableau II et avec les notations utilisées en IV.-3-3.

TABLEAU II.

Probabilités d'occupation.

1	2	3	4	5	6
Positions α					
▲	0,315	0,135	0,450	0,145	0,460
△	— 0,160	0,135	— 0,025	0,145	— 0,015
■	— 0,095	0,145	0,050	0,135	0,040
□	— 0,110	0,145	0,035	0,135	0,025
×	— 0,315	0,135	— 0,180	0,145	— 0,170
+	0,160	0,135	0,295	0,145	0,305
●	0,095	0,145	0,240	0,135	0,230
○	0,110	0,145	0,255	0,135	0,245
Positions β					
▲	0,160	0,060	0,220	0,035	0,195
△	— 0,025	0,060	0,035	0,035	0,010
■	0,145	0,035	0,180	0,060	0,205
□	— 0,020	0,035	0,015	0,060	0,040
×	— 0,160	0,060	— 0,100	0,035	— 0,125
+	0,025	0,060	0,085	0,035	0,060
●	— 0,145	0,035	— 0,110	0,060	— 0,085
○	0,020	0,035	0,055	0,060	0,080

* Les signes × et + correspondent aux hexagones noirs et blancs de la figure 8.

Il fallait enfin ajouter la structure fondamentale à la surstructure pour obtenir la structure réelle : il y a deux façons de le faire parce que la symétrie de l'arrangement des positions atomiques ($Fm3m$) est supérieure à celle de la structure fondamentale ($F\bar{4}3m$) et à celle de la

surstructure ; la structure fondamentale étant choisie, on pouvait soit lui ajouter $g(\mathbf{r})$, soit lui ajouter la fonction déduite de $g(\mathbf{r})$ par une symétrie par rapport à un centre de symétrie du groupe $Fm3m$ cité plus haut. Nous avons indiqué dans le tableau II les deux résultats

Tableau III.

Liste des facteurs de structure observés (F_o) et calculés (F_c).

h	k	l	F_o	F_c
2	2	2	23,30	22,40
0	0	4	33,90	37,50
0	4	4	60,40	62,30
2	2	6	18,60	17,50
4	4	4	21,60	21,40
0	0	8	39,60	39,70
2	6	6	8,80	9,00
0	4	8	11,30	10,50
4	4	8	30,40	31,60
2	2	10	10,30	9,90
6	6	6	17,90	17,50
0	8	8	26,30	25,50
2	6	10	11,20	11,30
4	8	8	4,60	4,60
0	0	12	0,60	0,40
0	4	12	18,10	18,10
6	6	10	4,10	4,20
4	4	12	1,95	1,40
8	8	8	15,00	16,50
2	2	14	6,90	7,00
2	10	10	5,10	5,50
0	8	12	1,40	1,90
4	8	12	13,80	13,70
2	6	14	5,60	5,40
6	10	10	8,40	8,45
6	6	14	5,70	6,00
8	8	12	0	0,35
0	12	12	11,20	10,25
2	10	14	4,90	4,70
10	10	10	2,40	2,00
4	12	12	1,70	0,60
6	10	14	1,60	2,40
8	12	12	6,10	6,30
2	14	14	1,70	2,30
10	10	14	3,90	4,20
6	14	14	2,90	3,40
12	12	12	0	0,75
10	14	14	0	0,43
14	14	14	0	2,43
1	7	9	3,20	3,60
1	3	11	4,90	6,00
5	5	9	1,30	2,10
3	7	9	4,40	4,10
3	3	11	6,40	5,90
1	5	11	6,00	6,70
7	7	7	6,80	6,80
5	7	9	1,00	1,90
3	5	11	5,30	4,90
1	9	9	0	1,20
3	9	9	1,40	0,60
5	5	11	4,60	5,20
1	1	13	0	0,80
1	7	11	3,80	3,80
1	3	13	0,70	0,80
7	7	9	3,20	3,30
3	7	11	3,10	4,80
3	3	13	0,60	1,40
5	9	9	2,40	1,50
1	5	13	0,25	0,50
5	7	11	1,10	2,70
3	5	13	0,30	0,60
1	9	11	3,40	3,20
3	9	11	2,10	3,10
7	9	9	0	0,50
7	7	11	5,30	4,70
5	5	13	1,10	0,60
1	7	13	0,10	0,80
5	9	11	2,20	2,10
3	7	13	1,50	1,70
9	9	9	0	1,50
1	11	11	0	2,70
5	7	13	0,10	0,55
7	9	11	2,30	2,30
1	9	13	1,00	0,90
3	11	11	3,30	3,40
3	9	13	0,15	0,70
5	11	11	0,80	1,80
7	7	13	1,90	2,20
5	9	13	0,50	1,10
9	9	11	0	0,80
7	11	11	2,50	3,40
1	11	13	0	0,90
7	9	13	0	0,50
3	11	13	1,80	1,60
5	11	13	0,40	0,40
9	11	11	0,90	1,60
9	9	13	0	1,20
7	11	13	0,30	1,80
1	13	13	0	1,10
3	13	13	0,30	0,80
5	13	13	0,50	1,30
11	11	11	3,80	2,55
9	11	13	0	0,30
1	1	1	3,30	3,40
1	1	3	12,80	11,90
1	3	3	13,00	14,00
3	3	3	15,80	14,10
1	1	5	3,30	3,10
1	3	5	6,50	5,80
3	3	5	8,40	8,80
1	1	7	13,20	13,30
1	5	5	3,80	4,90
3	5	5	1,70	1,90
1	3	7	10,90	10,40
3	3	7	7,10	9,90
1	5	7	9,40	9,60
5	5	5	7,30	5,40
3	7	5	7,20	7,80
1	1	9	1,00	0,95
1	3	9	0,45	1,90
3	3	9	4,40	3,70
5	5	7	6,10	6,40
1	7	7	4,10	6,20
1	5	9	2,70	1,80
3	7	7	8,20	7,40
3	5	9	0,15	0,40
1	1	11	8,30	8,10
5	7	7	4,60	4,40
7	13	13	0	0,40
11	11	13	0	1,50
9	13	13	0	1,10
11	13	13	0	0,20
13	13	13	0	0,70

possibles (colonnes 4 et 6), les colonnes 3 et 5 rappelant les probabilités moyennes correspondant à chaque position. On remarque que l'écart à la symétrie $Fm3m$ de la structure fondamentale étant faible, les deux solutions trouvées sont analogues et surtout qu'elles présentent les mêmes anomalies : il y a quatre positions dont les probabilités apparentes d'occupation sont négatives (ce sont les mêmes dans les deux solutions) et il y a un site sur quatre dont la probabilité totale d'occupation est supérieure à un. Ces anomalies sont interprétées dans le paragraphe suivant.

Le facteur R final était égal à 0,105 et la correspondance entre les facteurs de structure observés et calculés est indiquée dans le tableau III.

IV. — Interprétation des résultats de l'affinement. Ordre a moyenne distance.

IV.1. **Introduction.**

Les calculs effectués à partir des résultats de diffraction des rayons X nous ont donné une fonction $f(\mathbf{r})$ qui représente une structure physiquement inadmissible ; les anomalies contenues dans $f(\mathbf{r})$ concernent essentiellement les inégalités d'occupation des positions situées dans un même site, c'est-à-dire la manière dont $f(\mathbf{r})$ rend compte des déplacements atomiques à l'intérieur d'un site. Ces anomalies peuvent avoir deux origines :

— une erreur dans le groupe de symétrie utilisé ;

— l'utilisation d'un modèle trop sommaire.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la symétrie de la bornite et nous en avons conclu qu'elle ne pouvait pas être rhomboédrique. D'autre part on peut remarquer que les anomalies seraient dues, dans cette hypothèse, à une mauvaise détermination de la structure fondamentale puisque la méthode de calcul utilisée pour la surstructure est telle que les résultats sont valables aussi bien en symétrie cubique qu'en symétrie rhomboédrique : l'accord entre les F_o et les F_c de la structure fondamentale étant très bon, on ne peut retenir cette hypothèse. Il faut donc songer à une insuffisance du modèle qui présente une simplification évidente : il suppose que les probabilités d'occupation dans un site sont indépendantes de l'occupation réelle des sites voisins ; l'existence des nombreux sulfures de la même famille qui ont de grands paramètres montre que les interactions sont assez lointaines et il faut compléter ce modèle de façon à tenir compte de corrélations éventuelles qui peuvent avoir une influence sur les intensités intégrées de diffraction de rayons X.

L'élaboration du modèle que nous allons proposer se fera en comparant la fonction de Patterson de $f(\mathbf{r})$ à la fonction de Patterson apparente (Allais, 1968) des diverses hypothèses envisagées de façon à faire tous les calculs en utilisant des variables de l'espace réel : cette méthode suppose que la fonction $f(\mathbf{r})$ rend correctement compte des données de diffraction de rayons X et est justifiée par la valeur du facteur R (0,105). Nous commencerons par déterminer les conditions que doit remplir le modèle pour qu'il rende compte des extinctions systématiques et nous trouverons qu'il doit être un assemblage de motifs élémentaires simples à symétrie cubique, assemblage qui pourra avoir une symétrie plus faible. Ensuite nous étudierons des associations simples de tels motifs et nous verrons comment ils peuvent correspondre à des fonctions $f(\mathbf{r})$ qui présentent les anomalies que nous avons rencontrées dans le calcul d'affinement.

IV.2. **Étude des extinctions systématiques.**

La fonction de Patterson apparente est une superposition des fonctions de Patterson des divers sous-domaines mieux ordonnés. Pour que certains coefficients de Fourier soient nuls, il faut qu'ils le soient pour chacune des fonctions de Patterson partielles car tous ces coefficients sont par définition positifs. La maille élémentaire doit être une association de motifs élémentaires dont les facteurs de structure correspondants sont nuls et on peut montrer par un raisonnement qui est une généralisation de ceux que l'on fait dans l'étude des groupes de symétrie que si un tel motif comprend un atome de coordonnées (1/4, 0, 1/4) il y a deux solutions différentes :

— le motif comprend quatre atomes dont l'arrangement relatif est, à une symétrie d'orientation près celui des atomes de coordonnées :

(0, 1/4, 1/4), (1/4, 0, 1/4), (1/4, 1/4, 0), (1/2, 0, 0) ;

répété par les translations du réseau, ce motif correspond à une famille de plans perpendiculaires à un axe ternaire du cube : nous ne rete-

nons pas cette solution car elle correspond à une maille réelle identique à celle de l'hypothèse de la macle ;

— il comprend les quatre atomes de coordonnées :

$$(0, 1/4, 1/4), (1/4, 0, 1/4), (1/4, 1/4, 0), (0, 0, 0) ;$$

après l'avoir répété par les translations du réseau on obtient un arrangement à symétrie cubique que nous désignerons par la suite sous le nom d'arrangement de type A. Cet arrangement est celui des atomes en position 16 (*c*) ou 16 (*d*) dans le groupe $Fd3m$ mais il faut remarquer que des assemblages d'arrangements de ce type peuvent avoir une symétrie plus faible : physiquement, l'existence de tels arrangements dans la structure ne sera pas due au groupe de symétrie mais au fait que les positions des atomes sont fixées par rapport à la trame sulfurée.

les déplacements atomiques et ces corrélations ne sont pas apparues dans le modèle de calcul pour deux raisons qui sont liées : d'une part, un arrangement de type A d'atomes métalliques ne peut induire une structure à symétrie cubique que si les atomes sont situés au centre des sites qu'ils occupent, et la symétrie locale est donc inférieure à la symétrie du modèle de calcul ; d'autre part, et nous expliquons ainsi la symétrie cubique apparente, nous supposons que les corrélations ainsi introduites dans les déplacements atomiques s'étendent sur des distances inférieures aux dimensions des domaines cohérents qui apparaissent comme des associations de sous-domaines ordonnés de manières différentes. Localement, une maille cubique comprendrait donc 48 atomes métalliques répartis de façon à former trois arrangements de type A selon le modèle représenté sur la figure 9.

FIG. 9. — Le schéma le plus simple comprend 12 atomes groupés en 3 arrangements de type A.

Les extinctions systématiques s'expliquent ainsi : étant donné un atome métallique situé dans un site B, ce site fait partie d'un ensemble de sites formant un arrangement de type A et qui contiennent tous un atome métallique ; d'autre part, l'atome situé en B occupe une position qui se déduit du centre de B par une translation **u** et tous les atomes situés dans les sites de l'arrangement A se déduisent du centre du site qu'ils occupent par la même translation **u** ; les extinctions systématiques nous obligent donc à introduire des corrélations dans

En fait, il apparaît que ce modèle est localement trop ordonné pour pouvoir rendre compte des résultats du calcul et nous procéderons différemment : dans une maille il y a 512 positions possibles que nous groupons en 32 arrangements de type A et nous admettons que toutes les positions d'un même arrangement sont occupées avec la même probabilité.

La symétrie locale de ce modèle n'est pas cubique, mais l'arrangement des sites occupés a une symétrie cubique ; la symétrie apparente est due au fait que d'un point à un autre

d'un domaine cohérent les sous-domaines ordonnés ont des orientations différentes : nous dirons que la phase étudiée est ordonnée à moyenne distance. Les écarts locaux à la symétrie cubique sont dus aux déplacements des atomes métalliques, et ils sont suffisamment faibles pour ne pas provoquer de dédoublement de raies.

IV.3. **Étude des atomes en position α.**

Les sites métalliques forment un réseau cubique simple de paramètre $a/4$ que nous divisons en deux réseaux cubiques faces centrées de paramètre $a/2$; la figure 10 représente

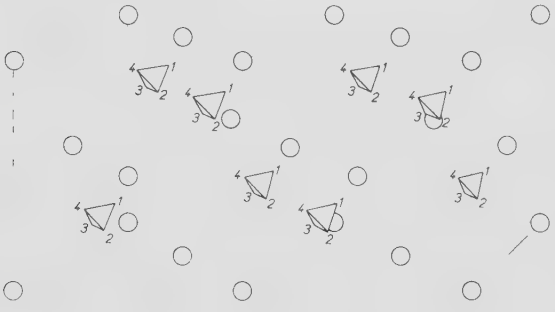


Fig. 10. — Notation des positions α dans les arrangements A_1 et A_2.

les positions des atomes métalliques dans l'un de ces deux sous-réseaux et on remarque que ces sites forment aussi deux arrangements de type A imbriqués que nous appelons arrangements A_1 et A_2 ; de même, les autres sites forment deux arrangements A_3 et A_4. Nous allons étudier les diverses fonctions de Patterson, que l'on peut obtenir avec les arrangements A_1 et A_2 ; leur expression dépend des variables utilisées.

IV.3-1. *Utilisation des probabilités d'occupation de chaque position.*

Nous supposons que, dans un domaine ordonné à moyenne distance, une position j de l'arrangement A_1 est occupée avec une probabilité q_i^j j variant de 1 à 4 (fig. 10). La fonction de Patterson (fig. 11) est constituée par trois masses m_i^o ($i = 1, 2, 3$) de coordonnées respectives 0 0 0, 1/2 0 0 et 1/4 1/4 0, chaque masse étant entourée par douze masses m_i^{jk} qui se déduisent de m_i^o par la translation qui permet

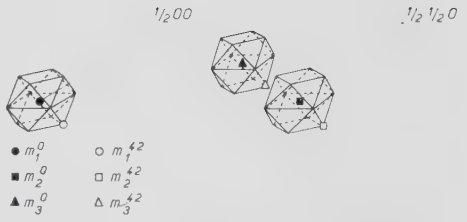


Fig. 11. — Position des masses dans la fonction de Patterson des arrangements A_1 et A_2 pris isolément.

de passer de la position j à la position k dans un même site. On a alors :

$$
\begin{aligned}
m_1^o &= 16 \sum_{i,j} (q_i^j)^2 \\
m_1^{jk} &= 16 \sum_{i} q_i^j q_i^k \\
m_2^o &= 32 \sum_{i} q_1^j q_2^j \\
m_2^{jk} &= 16 (q_1^j q_2^k + q_2^j q_1^k) \qquad [2] \\
m_3^o &= 8 \sum_{i,j} (q_i^j)^2 + 16 \sum_{j} q_1^j q_2^j \\
m_3^{jk} &= 8 (q_1^j + q_2^j)(q_1^k + q_2^k)
\end{aligned}
$$

Ces expressions sont valables dans un domaine petit par rapport à un domaine cohérent et pour obtenir la fonction de Patterson apparente, il faut tenir compte du fait que l'on peut aussi avoir des arrangements analogues caractérisés par les mêmes valeurs des variables q_i^j mais ayant des orientations différentes : il faut donc superposer à la fonction [2] celles qui s'en déduisent par une symétrie cubique, c'est-à-dire par une permutation des indices supérieurs des variables q_i^j ; on a alors :

$$
\begin{aligned}
m_1^o &= 16 \sum_{i,j} (q_i^j)^2 \\
m_2^o &= 32 \sum_{j} q_1^j q_2^j \qquad [3] \\
m_3^o &= 8 \sum_{i,j} (q_i^j)^2 + 16 \sum_{j} q_1^j q_2^j
\end{aligned}
$$

et chacune de ces masses est entourée par douze masses égales que nous appelons m_i^1 :

$$
\begin{aligned}
m_1^1 &= \frac{16}{12} \sum_{i} \sum_{j \neq k} q_i^j q_i^k \\
m_2^1 &= \frac{16}{12} \sum_{j \neq k} (q_1^j q_2^k + q_1^k q_2) \qquad 3 \\
m_3^1 &= \frac{16}{12} \sum_{j \neq k} (q_1^j + q_2^j)(q_1^k + q_2^k)
\end{aligned}
$$

IV.3-2. *Utilisation des corrélations dans les probabilités d'occupation.*

Les variables q permettent des calculs plus précis, mais on peut utiliser des variables qui font apparaître plus clairement les corrélations qui existent entre les probabilités d'occupation des diverses positions et qui sont peut-être les variables qui caractérisent vraiment l'arrangement relatif des atomes métalliques. Soit u la probabilité moyenne d'occupation des sites des arrangements A_1 et A_2 :

$$u = \frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i^j ;$$

La quantité $\frac{(q_i^j)^2}{2u}$ est la probabilité pour qu'un atome de l'ensemble A_i et situé dans la position de numéro j voie un atome métallique dans une position j du même arrangement.

$$u_o = \sum_{i,j} \frac{(q_i^j)^2}{2u}$$

est donc la probabilité pour qu'un atome situé dans une position quelconque voie un atome situé dans une position de même numéro et dans un site appartenant au même arrangement.

$$v_o = \sum_{j} q_1^j q_2^j / 2u$$

est la probabilité pour que cet atome en voie un autre dans une position de même numéro mais située dans l'autre arrangement.

$$u_1 = \sum_{j \neq k} (q_1^j q_1^k + q_2^j q_2^k)/2u$$

est la probabilité pour que cet atome en voie un autre dans un site du même ensemble et dans une position de numéro différent. Enfin :

$$v_1 = \sum_{j \neq k} (q_1^j q_2^k + q_1^k q_2^j)/2u$$

est la probabilité pour que cet atome en voie un autre dans un site de l'autre ensemble et dans une position de numéro différent. L'utilisation des variables u et v permet de ne pas distinguer les diverses positions dans les sites d'un même arrangement et de donner des rôles symétriques aux deux arrangements. La fonction de Patterson apparente s'exprime en fonction de ces variables par les équations :

$$m_1^o = 32\, u\, u_o \qquad m_1^1 = \frac{32}{12}\, u\, u_1$$

$$m_2^o = 32\, u\, v_o \qquad m_2^1 = \frac{32}{12}\, u\, v_1 \qquad [4]$$

$$m_3^o = 16\, u\, (u_o + v_o) \qquad m_3^1 = \frac{32}{12}\, u\, (u_1 + v_1)$$

IV.3-3. *Utilisation des variables de l'affinement.*

Lors de l'affinement sur un modèle d'ordre à grande distance, on a, en fonction de la symétrie utilisée, affecté à chaque position une probabilité d'occupation : la correspondance entre les variables utilisées et les diverses positions est représentée sur la figure 8. La fonction de Patterson de la fonction correspondante est constituée par les masses :

$$\begin{aligned} m_1^o &= 32\,(a^2 + 3\,b^2 + \alpha^2 + 3\,\beta^2) \\ m_2^o &= 32\,(a^2 + 3\,b^2 - \alpha^2 - 3\,\beta^2) \\ m_3^o &= 64\,(ab + b^2) \\ m_3^1 &= 16\,(ab + b^2 + \alpha\beta + \beta^2) \\ m_3^1 &= 16\,(ab + b^2 + \alpha\beta - \beta^2) \end{aligned} \qquad [5]$$

Les masses qui entourent m_3^o ne sont pas toutes identiques et il faut les repérer en utilisant de nouveau deux indices supérieurs :

$$\begin{aligned} m_3^{14} &= 8\,(a^2 + 3\,b^2 + \alpha^2 - \beta^2) \\ m_3^{32} &= 8\,(a^2 + 3\,b^2 - \alpha^2 + \beta^2) \end{aligned}$$

et les dernières sont toutes égales à $16\,(ab + b^2)$.

Les valeurs des variables a, b, α, β données par l'affinement sont celles que l'on obtient en identifiant les équations [5] à l'un ou l'autre des deux systèmes [3] ou [4].

IV.3-4. *Calcul des variables de la structure fondamentale.*

Ce sont les variables a et b. En fait, on dispose de plus de deux équations pour les calculer et ces équations sont compatibles si la relation :

$$u_o + v_o = (u_1 + v_1)/3 \qquad [6]$$

est vérifiée. Cette relation est équivalente à la relation :

$$(\sum_j (q_1^j + q_2^j))^2 = 4 \sum_j (q_1^j + q_2^j)^2 \qquad [6']$$

La relation [6] est vérifiée si la structure est totalement désordonnée ; on a alors :

$$a = b = q_i^j = \frac{u}{4}$$

La relation [6'] ne contenant que les sommes $q_1^j + q_2^j$ est vérifiée si, quel que soit j, on a :

$$q_1^j + q_2 = \frac{u}{2}$$

Si les relations [6] ne sont pas vérifiées, les résultats de l'affinement satisferont toujours à la relation $a = b$ car elle est imposée par la symétrie de la structure fondamentale et la valeur de a sera comprise entre les deux valeurs extrêmes :

$$a_0 = \frac{1}{4}\sqrt{\sum_j (q_1^j + q_2^j)^2}$$

$$a_1 = \frac{1}{2}\left|\frac{1}{12}\sum_{j\neq k}(q_1^j + q_2^j)(q_1^k + q_2^k)\right|^{1/2}$$

qui sont liées par la relation :

$$a_0^2 + 3a_1^2 = 4\left(\frac{u}{4}\right)^2$$

La solution finale sera voisine de $u/4$ pour deux raisons :

— dans le calcul d'affinement, on doit tenir compte des masses relatives aux paires métal-soufre et ceci a pour effet de rapprocher la valeur calculée de a de la valeur moyenne des probabilités d'occupation des positions situées dans les sites formant les arrangements A_1 et A_2 ;

— dans le calcul d'affinement, on tient compte de toutes les masses de la fonction de Patterson et à chaque masse correspond dans notre calcul une équation : il y a douze fois plus d'équations dont la solution est a_1 que d'équations dont la solution est a_0, mais ces dernières correspondent à des masses qui sont quatre fois plus grandes et on peut penser que le poids de ces équations sera quatre fois plus grand : le poids total des équations dont la solution est a_1 est donc trois fois celui de celles dont la solution est a_0.

IV. 3-5. *Calcul des variables de la surstructure.*

Nous avons trois équations pour calculer les deux variables α et β ; l'une d'elles :

$$\alpha^2 - \beta^2 = 0$$

correspond à quatre masses faibles et nous admettons que ce sont les autres équations qui conditionnent la valeur finale de α et β. Elles s'écrivent, tous calculs faits :

$$(\alpha - 3\beta)^2 = \frac{1}{4}\left(\sum_j q_1^j - \sum_j q_2^j\right)^2 \qquad [7]$$

$$(\alpha + \beta)^2 = \frac{1}{3}\sum_j (q_1^j - q_2^j)^2 - \frac{1}{12}\left(\sum_j q_1^j - \sum_j q_2\right)^2 \qquad [8]$$

[7] permet de calculer la variation d'occupation apparente d'un site donné ; compte tenu de la valeur probable de a, cette équation peut avoir une solution qui correspond à des probabilité d'occupation totales supérieures à la valeur physiquement admissible : supposons en effet que l'on ait :

$$q_1^1 + q_2^1 = q_1^2 + q_2^2 = q_1^3 + q_2^3 = q - r$$
$$q_1^4 + q_2^4 = q + 3r$$

$\alpha - 3\beta$ peut atteindre la valeur $2q$ alors que la limite supérieure de a est égale à :

$$a_0 = \frac{q}{2}\left(1 + \frac{3r^2}{2q^2}\right)$$

La limite supérieure de la probabilité totale d'occupation d'un site est supérieure à $4q$ qui représente la probabilité d'occupation totale de deux sites séparés par une translation 1/2, 0, 0.

L'équation [8] permet le calcul de la différence des probabilités d'occupation de deux positions situées dans un même site. Ici encore, un exemple simple permet de voir dans quelles conditions ont peut obtenir des résultats anormaux ; supposons que l'on ait

$$q_1^1 = q_1^2 = q_2^3 = q_2^4 = q$$
$$q_2^1 = q_2^2 = q_1^3 = q_1^4 = 0$$

on est dans un cas favorable où :

$$a_0 = a_1 = q/2$$

Les solutions sont :

$$\alpha = q\sqrt{3}/2 \qquad \beta = q\sqrt{3}/6$$

α étant supérieur à a, l'affinement convergera vers une solution dans laquelle certaines probabilités d'occupation seront négatives. Ceci a lieu si $\alpha + \beta$ est grand ; or :

$$(\alpha + \beta)^2 = \frac{u}{6}(3u_0 + v_1 - 3v_0 - u_1)$$

il faut donc que v_0 et u_1 soient petits ce qui suppose que tous les atomes situés dans les sites d'un même arrangement sont dans des positions de même numéro et que deux atomes situés

respectivement dans A_1 et dans A_2 ne sont pas dans la même position.

IV.3-6. *Arrangement des atomes en position α dans la bornite.*

Considérons d'abord les arrangements A_1 et A_2 ; les résultats du calcul donnent :

$$\alpha = 0{,}315 \qquad \beta = 0{,}160$$
$$a = 0{,}135 \quad \text{ou} \quad a = 0{,}145$$

On a :

$$u_o - v_o = \quad 0{,}650$$
$$u_1 - v_1 = -\,0{,}550$$

Nous vérifions que les probabilités d'occupation négatives vont de pair avec des probabilités v_o et u_1 très faibles. Les relations [7] et [8] donnent :

$$\sum (q_1^i \quad q_2^i)^2 - 0{,}7$$

Pour obtenir une telle valeur on est amené à prendre tous les q_i^j égaux à 0 sauf deux ; on a alors :

$$q_1^1 \quad q_2^2 - 0{,}32$$

et nous admettons que l'on a encore :

$$a = u/4 = (q_1^1 + q_2^2)/8$$

Dans ces conditions, la seule solution possible est :

$$a = 0{,}164, \quad q_1^1 = 0{,}74, \quad q_2^2 = 0{,}41$$

Dans chacun des deux arrangements A_1 et A_2 les atomes métalliques en position α occupent une position déterminée et il est certain que ces positions sont différentes pour les deux arrangements.

En ce qui concerne les arrangements A_3 et A_4, la solution est plus simple parce que les valeurs calculées des variables sont normales mais les solutions possibles sont plus nombreuses : nous admettons que les variables q_i^j ont des valeurs voisines des probabilités calculées :

$$q_3 = 0{,}23 \quad q_4^j = 0{,}025$$

Les sites de A_3 sont donc presque certainement occupés, les sites de A_4 ne contiennent pratiquement pas d'atomes en position α, les atomes situés dans ces sites occupent l'une ou l'autre des quatre positions α avec la même probabilité.

IV.3-7. *Position relative des arrangements A_1 et A_3.*

Il n'y a qu'une manière de disposer l'arrangement A_2 (resp. A_4) par rapport à l'arrangement A_1 (resp. A_3) : il s'en déduit par une translation 1/2, 0, 0. Les résultats des calculs d'affinement nous ont permis de déterminer la répartition des atomes en position α dans chacun de ces arrangements et il faut maintenant déterminer la position des arrangements A_1 et A_2 par rapport à A_3 et A_4.

Les arrangements A ayant une symétrie cubique, ils se déduisent les uns des autres par une translation **t** et il est facile de voir que l'on n'a que deux solutions différentes :

$$\mathbf{t} = \mathbf{t}_1\,(1/4, 1/4, 1/4)$$
$$\mathbf{t} = \mathbf{t}_3\,(0, 0, 1/4)$$

car tous les autres vecteurs possibles sont homologues de l'un de ces deux là par symétrie. Le choix entre $\mathbf{t}_1$ et $\mathbf{t}_2$ se fait en étudiant les masses de la fonction de Patterson voisines des points de coordonnées (0, 0, 1/4) ou (1/4, 1/4, 1/4) ; les secondes ont peu d'intérêt parce que les extinctions font qu'elles sont essentiellement fonctions des variables de la structure fondamentale et qu'elles sont peu sensibles à la surstructure. La répartition des masses au voisinage de (0, 0, 1/4) montre qu'elles se divisent en trois groupes correspondant aux paires métal-métal dont les atomes sont en position de premiers voisins et dont les longueurs sont respectivement $1/4 - \delta x$, 1/4, $1/4 + \delta x$; les populations de ces trois groupes sont :

$$9\,\%, \quad 43\,\%, \quad 48\,\%.$$

Nous allons montrer que ces indications sont suffisantes pour faire un choix entre les deux possibilités.

Considérons en effet un atome métallique situé dans l'un des arrangements A_1 ou A_2 : il a une position bien définie dans le site qu'il occupe et il a pour sites premiers voisins trois site de A_3 (occupés avec certitude) formant un triangle équilatéral et trois sites de A_4 (vides). Ces six sites sont aux sommets d'un octaèdre régulier. Si A_3 se déduit de A_1 par une translation du type $\mathbf{t}_1$, le tétraèdre des positions α du site A_1 a un sommet qui pointe vers le centre du triangle formé par les trois sites A_4 et les trois autres sommets pointent vers le centre d'un triangle formé par un site A_4 et deux sites A_3 ; les atomes situés dans A_1 étant tous

dans les mêmes positions, il y a un atome sur quatre qui est dans une position proche de trois lacunes ; cet atome est donc situé de telle façon que dans les sites premiers voisins occupés il y a six positions à une distance $1/4$ et six positions à une distance $1/4 + \delta x$; les autres voient de même dans les sites premiers voisins occupés quatre positions à $1/4 - \delta x$, six positions à $1/4$, deux positions à $1/4 + \delta x$; au total, on trouve les trois types de paires dans les proportions suivantes :

$$25\ \%, \quad 50\ \%, \quad 25\ \%.$$

Ces nombres sont assez éloignés des résultats de l'affinement. Le même calcul est valable pour l'arrangement A_2 : ce modèle ne convient pas ; en outre il conduit à considérer les quatre positions α d'un site A_1 (ou A_2) comme étant équivalentes si on se limite à la considération des paires d'atomes premiers voisins, et il n'explique pas pourquoi il faudrait que la position occupée par les atomes en A_1 soit différente de celle occupée par les atomes en A_2.

On peut faire un raisonnement identique en utilisant la translation $\mathbf{t}_2$: on étudie l'entourage de chaque site de A_1 et on fait le décompte des divers types de premiers voisins ; on trouve que les quatre positions ne sont plus équivalentes : si A_3 se déduit de A_1 par la translation (o, o, $1/4$), on diminue notablement le nombre de paires de longueur $1/4 - \delta x$ en plaçant les atomes de A_1 dans l'une des deux positions dont la coordonnée z est la plus petite et il faut alors placer les atomes de A_2 dans l'une des deux positions dont la coordonnée z est la plus grande, c'est-à-dire dans une position différente de celle où l'on a placé l'atome de A_1. Dans ces conditions, les populations respectives des trois groupes de premiers voisins sont :

$$17\ \%, \quad 33\ \%, \quad 50\ \%.$$

La population relative du troisième groupe est correcte, mais si celle du premier est bien la plus faible, elle est un peu grande : cet effet peut s'expliquer en remarquant que nous avons supposé que les positions des sites A_3 étaient occupées avec la même probabilité, ce qui est une approximation : il est certain que les atomes métalliques ont tendance à s'éloigner les uns des autres et il suffit d'admettre que les atomes de A_3 ont tendance à s'éloigner des atomes A_1 quand les sites A_2 n'ont pas d'atomes en position α pour expliquer la diminution du nombre de paires appartenant au premier groupe.

IV.4. **Étude des atomes en position β.**

On pourrait refaire sur les atomes en position β un raisonnement analogue à celui fait dans le cas des atomes en position α. Mais ces atomes sont peu nombreux, et si l'on admet qu'ils sont groupés en arrangements de type A, il faut penser que localement tous les atomes β sont groupés en un même arrangement et que les divers arrangements différents sont indépendants les uns des autres. La fonction de Patterson apparente comprend deux composantes :

— celle des paires dont les deux atomes sont situés dans un même arrangement ;

— celle des paires dont les deux atomes font partie de deux arrangements différents. La contribution de ces dernières est calculée comme si les atomes β étaient complètement désordonnés.

On a donc une fonction de Patterson constituée par les masses :

$$\begin{aligned} m_1'' &= 32\,(1-u)\,(4\,a'^2) + 16\,u\,(8\,a') \\ m_2^{\circ} &= 32\,(1-u)\,4\,a'^2) \\ m_1^1 &= 32\,(1-u)\,a' \\ m_2^1 &= 32\,(1-u)\,a' \end{aligned} \qquad [9]$$

a' est un facteur de pondération qui tient compte du nombre total d'atomes en position β : c'est le nombre moyen d'atome par position. De même u est un facteur de pondération qui tient compte de l'extension des arrangements de type A : plus ils sont étendus, plus la contribution de la part désordonnée est faible et u a alors tendance à augmenter.

Comme précédemment, on identifie les équations [9] aux équations correspondantes du système [5]. On obtient :

$$a = b = a'\sqrt{1-u}$$

u étant petit, a est voisin de a' ; en fait, il faut aussi tenir compte des autres masses de la fonction de Patterson et en particulier des masses métal-soufre et il est probable que le résultat a du calcul est en fait très voisin de la valeur moyenne a'. Il reste alors deux relations qui permettent de calculer α et β :

$$\begin{aligned} \alpha^2 + 3\,\beta^2 &= 2\,ua' \\ \beta\,(\alpha - \beta) &= 0 \end{aligned}$$

On a obtenu pour les atomes situés dans les sites I et II :

$$\beta = 0{,}02 \quad \text{et} \quad \beta = 0{,}025$$

qui sont des valeurs petites par rapport à α (resp. 0,14 et 0,16) et on peut considérer que la deuxième équation est satisfaite. La première permet donc de calculer le paramètre u :

$$u = \alpha^2/2a'$$

soit :

$$u = 0{,}210 \quad \text{et} \quad u = 0{,}28$$

On peut donc dire que le modèle employé rend compte des résultats du calcul et que les arrangements de type A des atomes en position β s'étendent sur des distances relativement courtes.

Ces calculs ne nous permettent pas de placer les sites contenant des atomes en position β par rapport aux sites qui contiennent des atomes en position α, mais l'examen des résultats globaux du calcul permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

— les atomes en position β sont préférentiellement placés dans les sites A_1 et A_2, c'est-à-dire dans les sites où les atomes métalliques sont dans des positions bien définies ;

— dans ces sites, les atomes en position β occupent les positions correspondant aux positions α qui peuvent être occupées dans les sites de l'ensemble A dont ils font partie ;

— enfin, on peut faire la remarque suivante : les sites des ensembles A_1 et A_2 sont occupés avec des probabilités inférieures à un : il existe donc des domaines où ces sites ne sont pas occupés et ils jouent alors le rôle des sites A_4 ; ainsi le fait que ces sites peuvent ne pas être occupés peut favoriser le passage d'un domaine à un autre qui s'en distingue par un réarrangement des ensembles A_i.

V. — Conclusion.

La symétrie de la phase basse température de la digénite (Cu_9S_5) et celle de la phase métastable de la bornite (Cu_5FeS_4) sont apparemment cubiques. Les diagrammes de rayons X présentent des extinctions très nombreuses qui impliqueraient plutôt une symétrie ternaire, la symétrie cubique apparente étant due au fait qu'un monocristal est une association de plusieurs individus ternaires qui se déduisent les uns des autres par une rotation binaire autour des axes $<001>$ du réseau cubique. L'absence de dédoublement des réflexions dont l'angle de Bragg est voisin de 90° et l'observation de certaines familles de plans réticulaires au microscope électronique montrent que cette hypothèse est peu probable : la symétrie ternaire ne peut apparaître que comme une fluctuation locale dans un domaine dont la symétrie est globalement cubique.

Nous avons donc déterminé la structure de la bornite en symétrie cubique en utilisant un modèle ordonné à grande distance : les atomes de soufre forment, comme dans l'hypothèse de la macle, un arrangement C. F. C. parfaitement ordonné ; les atomes métalliques sont situés dans les cavités tétraédriques et occupent, avec des probabilités déterminées, l'une ou l'autre de plusieurs positions possibles ; il s'est avéré que, pour obtenir un bon accord entre les facteurs de structure calculés et les facteurs de structure observés, il fallait que certaines probabilités prennent des valeurs négatives, physiquement inadmissibles. Nous en avons déduit que le modèle utilisé était insuffisant et nous l'avons amélioré en introduisant des corrélations dans les probabilités d'occupation réelles des diverses positions ; nous avons admis que ces corrélations s'étendent sur des distances grandes par rapport à la maille, pour avoir un effet sur les intensités des réflexions sélectives, mais petites par rapport aux dimensions des domaines cohérents, ce qui explique qu'elles n'induisent pas une structure plus ordonnée et de symétrie plus faible.

Le facteur R obtenu avec le modèle ordonné à grande distance était égal à 0,10 et si les résultats n'avaient pas de sens physique, ils représentaient correctement les résultats expérimentaux ; nous avons donc effectué la mise au point du modèle final en comparant sa fonction de Patterson apparente avec celle de la structure obtenue à la fin des calculs d'affinement ; cette méthode, qui n'utilise que des variables relatives à l'espace direct, nous a permis de mettre en évidence plus facilement l'origine des anomalies constatées dans les résultats des calculs sur le modèle ordonné à grande distance.

Nous avons groupé les sites tétraédriques en quatre ensembles A_i ; un groupe A_1 est constitué par quatre sites formant un tétraèdre régulier dont un côté est le vecteur de composantes 1/4, 1/4, 0 et par les sites qui s'en déduisent par les translations du réseau C. F. C. ; les positions situées dans les sites appartenant à un même

ensemble sont occupées de la même façon. Les sites en A_4 sont pratiquement inoccupés et les lacunes forment donc un arrangement à symétrie cubique ; les sites de A_3 se déduisent des précédents par une translation de composantes 1/2, 0, 0, ils sont occupés et les diverses positions du site homologues dans une symétrie ternaire autour d'un axe passant par le centre du site sont occupées avec la même probabilité : il n'y a pas de direction préférentielle de déplacement des atomes par rapport au centre du site. Par contre, dans les sites des ensembles A_1 et A_2, les atomes se déplacent le long d'un axe ternaire bien déterminé qui n'est pas le même pour les deux ensembles et qui est tel que les atomes ont tendance à se rapprocher des sites A_4 les plus voisins. Les anomalies constatées dans les résultats de l'affinement sont dues au fait que les ensembles A_1 et A_2 peuvent occuper plusieurs positions possibles par rapport à A_3, les diverses solutions se déduisent les unes des autres par l'une des opérations de symétrie qui laissent invariants les ensembles A_3 et A_4. La symétrie locale n'est pas cubique, mais cet abaissement de symétrie est dû au déplacement des atomes métalliques par rapport au centre du site et peut être suffisamment faible pour ne pas être détectable par les méthodes que nous avons utilisées ; l'absence de distorsion du réseau indique que d'un point à un autre d'un domaine cohérent les positions relatives de A_1 et A_3 peuvent varier facilement. Enfin, il faut remarquer que les atomes métalliques ont un entourage d'atomes de soufre identique à ceux que l'on rencontre dans les sulfures de compositions voisines (tabl. I).

Manuscrit reçu le 11 juillet 1968.

BIBLIOGRAPHIE

ALLAIS, G. (1965). — *C. R. Acad. Sci., Fr., 260,* 6583.

ALLAIS, G. (1968). — A paraître dans *Acta crystallogr., Danem.*

AZAROFF, L. V., BUERGER, M. J. (1955). — *Amer. Mineralogist, 40,* 213.

BERRY, L. G. (1954). — *Amer. Mineralogist, 39,* 504.

BIBIAN, F. (1965). — C. R. Coll. Calculs Crist., Grenoble, VIII 1.

BUERGER, M. J., BUERGER, N. W. (1944). — *Amer. Mineralogist, 29,* 55.

DONNAY, G., DONNAY, J. D. H., KULLERUD, G. (1958). — *Amer. Mineralogist, 43,* 230.

FRUEH, A. J. (1950). — *Amer. Mineralogist, 35,* 185.

HILLER, J. L., PROBSTHAIN, K. (1956). — *Z. Kristallogr., Dtsch., 108,* 108.

JANOSI, A. (1964). — *Acta crystallogr., Danem., 17,* 311.

KULLERUD, G., ROSEBOOM (1958). — *Geol. Soc. Amer. Bull., 69,* 1602.

LUNDQVIST, D., WESTGREN, A. (1936). — *Ark. Kemi Mineral. Geol., Sverige,* B *12,* 23. 1.

MOROMOTO, N., KULLERUD, G. (1961). — *Amer. Mineralogist, 46,* 1270.

MORIMOTO, N., KULLERUD, G. (1963). — *Amer. Mineralogist, 48,* 110.

MOROMOTO, N., KULLERUD, G. (1966). — *Z. Kristallogr., Dtsch., 123,* 235.

MORIMOTO, N., MARUMO, F., SADANAGA, R. (1962). — *Amer. Mineralogist, 47,* 197.

MORIMOTO, N. (1964). — *Acta cristallogr., Danem., 17,* 351.

PAULING, L., BROCKWAY, L. (1932). — *Z. Kristallogr., Dtsch., 82,* 188.

SADANAGA, R., OHMASA, M., MORIMOTO, N. (1965). — *Mineral. Jap., 4,* 275.

TUNELL, G., ADAMS, C. E. (1949). — *Amer. Mineralogist, 34,* 824.

YUND, R. KULLERUD, G. (1966). — *J. Petrol., G,. B., 7,* 454.